

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-135380
(43)Date of publication of application : 21.05.1999

(51)Int.Cl. H01G 9/058
C04B 35/52

(21)Application number : 10-157027 (71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD
(22)Date of filing : 05.06.1998 (72)Inventor : OKI NAHIKO
KOYAMA SHIGEKI
SATO KENJI
NOGUCHI MINORU

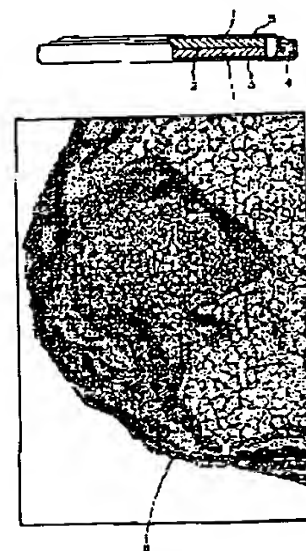
(30)Priority
Priority number : 09251357 Priority date : 01.09.1997 Priority country : JP

(54) ACTIVATED CARBON FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide activated carbon which can reduce the internal resistance of a polarized electrode of an electric double layer capacitor, a polarized electrode using the activated carbon and an electric double layer capacitor, and a method for manufacturing such an activated carbon.

SOLUTION: The surface of at least a part of particles of activated carbon 12 is covered with a laminated layer 11 of a graphite formed along the surface. A polarized electrode 1 is made of activated carbon 12, conductive filler and binder. An electric double layer capacitor consists of an faced opposite pair of polarized electrodes disposed through a separator 2, collecting elements 3 and 5 and an electrolytic solution. The activated carbon 12 is manufactured by extracting mesophase from oil pitch, cooling and solidifying the mesophase to form mesophase resin, partially oxidizing and making the surface of the mesophase resin non melting to obtain mesophase pitch, heating the mesophase pitch at 500-900° C under airflow of inert gas to obtain a carbide, mixing 1 weight part of the carbide with 1.2-2.4 weight part of alkali metal hydroxide and heating it for alkali activation at 550-850° C under airflow of inert gas.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-135380

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int. Cl. ⁶
H01G 9/058
C04B 35/52

識別記号

F I
H01G 9/00 301 A
C04B 35/52 G

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-157027
(22) 出願日 平成10年(1998) 6月5日
(31) 優先権主張番号 特願平9-251357
(32) 優先日 平 9 (1997) 9月1日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005326
本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目1番1号
(72) 発明者 沖 尚彦
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内
(72) 発明者 小山 茂樹
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内
(72) 発明者 佐藤 健児
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内
(74) 代理人 弁理士 佐藤 辰彦 (外 1 名)

最終頁に続く

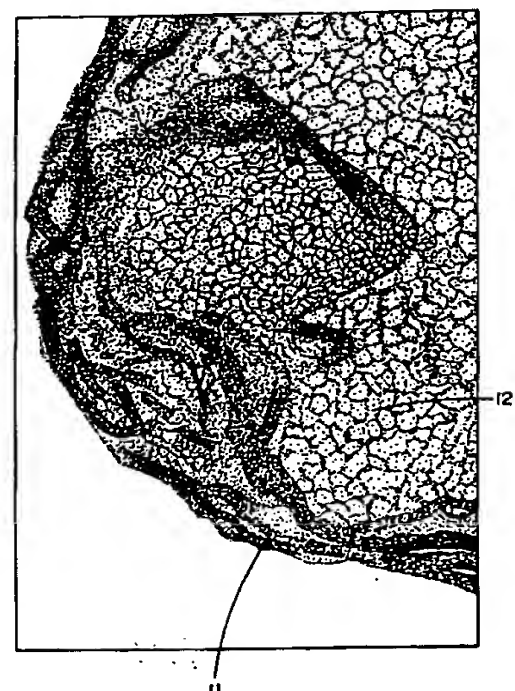
(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用活性炭及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電気二重層キャパシタの分極性電極の内部抵抗を低減できる活性炭、前記活性炭を用いる分極性電極及び電気二重層キャパシタと、前記活性炭の製造方法とを提供する。

【解決手段】 前記活性炭 1 2 は、粒子の少なくとも一部の表面が該表面に沿って形成された黒鉛の積層構造層 1 1 により被覆されている。分極性電極 1 は前記活性炭と、導電性フィラーと、結着剤とからなる。電気二重層キャパシタは、セパレータ 2 を介して対向した一対の分極性電極 1、1 と、集電部材 3、5 と、電解液とからなる。前記活性炭は、石油ピッチから抽出されるメソフェース相を冷却、固化したメソフェース樹脂の表面を部分酸化して不融化して得られたメソフェースピッチを不活性気体気流下 500~900℃で加熱して、得られた炭化物 1 重量部に対して 1.2~2.4 重量部のアルカリ金属水酸化物と混合し、不活性気体気流下 550~850℃で加熱してアルカリ賦活して製造される。

FIG. 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】活性炭または活性炭繊維を粉碎して得られた粒子であって、該粒子の少なくとも一部の表面が該表面に沿って形成された黒鉛の積層構造層により被覆されていることを特徴とする電気二重層キャパシタ用活性炭。

【請求項 2】電気二重層キャパシタに用いる分極性電極であって、粒子の少なくとも一部の表面が該表面に沿って形成された黒鉛の積層構造層により被覆された活性炭と、導電性フィラーと、結着剤とからなることを特徴とする分極性電極。

【請求項 3】セパレータを介して対向した一対の分極性電極と、各分極性電極に設けられた集電部材と、電解液とからなる電気二重層キャパシタにおいて、該分極性電極は粒子の少なくとも一部の表面が該表面に沿って形成された黒鉛の積層構造層により被覆された活性炭と、導電性フィラーと、結着剤とからなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 4】石油ピッチから抽出されるメソフェース相を冷却、固化したメソフェース樹脂の表面を部分酸化して不融化するによりメソフェースピッチを得る工程と、該メソフェースピッチを不活性気体気流下 500～900℃で加熱して炭化させる工程と、前記工程で得られた炭化物を該炭化物 1 重量部に対して 1.2～2.4 重量部のアルカリ金属水酸化物と混合し、不活性気体気流下 550～850℃で加熱してアルカリ賦活する工程とからなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用活性炭の製造方法。

【請求項 5】前記メソフェース樹脂を溶解して紡糸したのちその表面を部分酸化し不融化してメソフェースピッチ繊維とし、該メソフェースピッチ繊維に前記炭化させる工程と前記アルカリ賦活する工程とを施したのち、生成物を粉碎して粒子状活性炭を得ることを特徴とする請求項 4 記載の電気二重層キャパシタ用活性炭の製造方法。

【請求項 6】前記メソフェース樹脂を微粒状に粉碎したのちその表面を部分酸化し不融化してメソフェースピッチを得ることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 記載の電気二重層キャパシタ用活性炭の製造方法。

【請求項 7】前記炭化は 500～800℃で加熱することを特徴とする請求項 4 乃至請求項 6 のいずれかの項記載の電気二重層キャパシタ用活性炭の製造方法。

【請求項 8】前記アルカリ金属水酸化物は前記炭化物 1 重量部に対して 1.2～2.2 重量部を混合することを特徴とする請求項 4 乃至請求項 7 のいずれかの項記載の電気二重層キャパシタ用活性炭の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気二重層キャパシタ用活性炭及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体面が電解質溶液に接触すると、該固体面に対して正または負イオンの選択的吸着が起こり、固体面が正または負に荷電する。一方、溶液側では反対電荷の対イオンが多くなる。この結果、固体面と電解質溶液との界面に正負の電荷が対向して配列され、前記正負の電荷による電気二重層が形成される。前記電気二重層は、前記固体面を電極とすることによりキャパシタとして利用できることが知られており、このようなキャパシタは電気二重層キャパシタと呼ばれている。

【0003】前記電気二重層キャパシタでは、前記固体電極に電界を印加したときの静電容量は前記電極の表面積に比例する。そこで、前記電気二重層キャパシタでは、一般に、活性炭のような比表面積の大きな物質を電極とし、該電極に電解液を含浸させている。そして、前記電気二重層キャパシタは、前記電解液が含浸された電極をセパレータで分離し、セパレータの両側の電極にそれぞれ集電部材を取着した構成となっている。

【0004】前記電気二重層キャパシタは、ファラッド級の大容量を有し、充放電サイクル特性に優れることから、電気機器のバックアップ電源等の用途に使用されている。前記電気二重層キャパシタは、さらに車載バッテリーの代替として使用することが検討されている。

【0005】前記電気二重層キャパシタは、例えば、図 1 に示す様に、活性炭からなる一対の分極性電極 1、1 をセパレータ 2 を介して対向させて設け、該分極性電極 1 にテトラアルキルアンモニウム塩等の有機溶媒溶液を電解液として含浸させた構成となっている。図 1 示の電気二重層キャパシタは、セパレータ 2 を介して対向する分極性電極 1、1 がアルミニウム製容器 3 に収容されている。アルミニウム製容器 3 は、アルミニウム製蓋体 5 で閉蓋されていて、容器 3 及び蓋体 5 はそれぞれ分極性電極 1、1 に接触して各分極性電極 1 に対する集電部材となっている。前記構成の電気二重層キャパシタでは、例えば活性炭粒子をテトラフルオロエチレン等の結着剤と混合して成形した分極性電極 1 が用いられる。また、前記構成の電気二重層キャパシタでは、活性炭繊維等が分極性電極 1 に用いられることもある。

【0006】前記電気二重層キャパシタでは、分極性電極 1 の前記集電部材に近い部分の電荷は該集電部材により容易に取り出せる。しかし、該集電部材から離れた部分の荷電は取り出されるまでに分極性電極 1 の内部抵抗により低減する。このため、電気二重層キャパシタ全体としての有効な静電容量が少なくなるという問題がある。

【0007】前記問題を解決するために、活性炭粒子の内部構造を改良して分極性電極 1 の内部抵抗を低減しようとする試みがなされている。例えば、活性炭粒子を用いる分極性電極では該活性炭粒子にファーネスブラック等の導電フィラーを混合することが行われている。ま

た、活性炭繊維を用いる分極性電極では、特開昭 6 1 - 1 8 7 3 2 2 号公報記載のように、活性炭繊維の内部を黒鉛とし、繊維外層を活性炭とするもの等が提案されている。また、本発明者らは、活性炭粒子を導電フィラーと混合して前記分極性電極を構成するときに、易黒鉛化性樹脂を炭化し、得られた炭化物をアルカリ賦活することにより、粒子の表面から内部に向けて黒鉛の積層構造が形成された活性炭粒子を用いることを先に提案している（特願平 8 - 1 3 2 0 5 0 号明細書参照）。

【0008】しかしながら、前記の様に活性炭粒子の内部構造を改良しても、前記分極性電極の内部抵抗を低減する効果は、十分に満足できるものではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、かかる不都合を解消して、電気二重層キャパシタの分極性電極を形成したときに該分極性電極の内部抵抗を低減することができる活性炭を提供することを目的とする。

【0010】また、本発明の目的は、前記活性炭を用いる分極性電極を提供することにもある。

【0011】また、本発明の目的は、前記活性炭を用いる電気二重層キャパシタを提供することにもある。

【0012】さらに、本発明の目的は、前記活性炭の製造方法を提供することにもある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、活性炭粒子を前記導電フィラー及び結着剤と混合してなる前記電気二重層キャパシタの分極性電極の内部構造について検討した。この結果、前記導電フィラーは活性炭粒子の周囲に配されて活性炭粒子同士を電気的に接続する働きをしているとの知見を得た。また、活性炭粒子間の電荷の受け渡しの大部分は前記導電フィラーを経由して行われているとの知見を得た。

【0014】従って、前記分極性電極の内部抵抗を低減するには、活性炭粒子の内部構造を改良して活性炭粒子自体の抵抗を低くするよりも、活性炭粒子間の抵抗を低くする方が有効であると考えられる。

【0015】ところが、前記導電フィラーは略球状で、その直径は約 2 0 0 Å であり、前記活性炭粒子の約 1 / 5 0 0 である。このために、前記導電フィラーは、前記活性炭粒子と点接触するに過ぎず、接触面積が少ないので、活性炭粒子との間で十分な電気的な接続効率が得られない。そこで、本発明者らは、活性炭粒子表面の導電性を改良することにより、前記導電フィラーと前記活性炭粒子との電気的な接続効率が向上され、ひいては活性炭粒子間の抵抗を低減できることを見出した。

【0016】本発明者らにより先に出願されている特願平 8 - 1 3 2 0 5 0 号明細書記載の活性炭粒子は、粒子の表面から内部に向けて黒鉛の積層構造が形成されている。前記活性炭粒子によれば、表面に導電性を有する黒鉛が露出しているため、該黒鉛に前記導電性フィラーが

接触することにより活性炭粒子間の抵抗を低くすることができる。しかし、前記明細書記載の活性炭粒子では、前記黒鉛の積層構造が粒子表面から内部に向けて形成されているので、表面に露出する黒鉛は全体の 1 0 ~ 2 0 % に過ぎず、さらに改良が望まれる。

【0017】本発明は前記目的を達成するために、かかる検討結果に鑑みてなされたものであり、本発明の電気二重層キャパシタ用活性炭は、該活性炭粒子の少なくとも一部の表面が該表面に沿って形成された黒鉛の積層構造層により被覆されていることを特徴とする。尚、本明細書において、「黒鉛の積層構造層」との用語は、6 員炭素環が二次元的に連なった層が積み重なり、層と層とがファン・デア・ワールス力により結合している構造を意味する。

【0018】本発明の活性炭によれば、粒子の表面が導電性を有する黒鉛の積層構造層により被覆されている。従って、本発明の活性炭を導電フィラー及び結着剤と混合して電気二重層キャパシタの分極性電極を構成したときに、該活性炭粒子の周囲に配された導電フィラーが前記黒鉛と接触する確率が高くなり、該活性炭粒子間の電荷の受け渡しを容易に行うことができる。

【0019】また、本発明の分極性電極は、前記粒子の少なくとも一部の表面が黒鉛の積層構造層により被覆された活性炭と、導電性フィラーと、結着剤とからなることを特徴とする。

【0020】本発明の分極性電極によれば、前記の様に粒子間の電荷の受け渡しを容易に行うことができる活性炭が用いられているので、その内部抵抗を低減することができる。

【0021】また、本発明の電気二重層キャパシタは、セパレータを介して対向した一対の分極性電極と、各分極性電極に設けられた集電部材と、電解液とからなる電気二重層キャパシタにおいて、該分極性電極は粒子の少なくとも一部の表面が黒鉛の積層構造層により被覆された活性炭と、導電性フィラーと、結着剤とからなることを特徴とする。

【0022】本発明の電気二重層キャパシタによれば、前記分極性電極が前記の様に粒子間の電荷の受け渡しを容易に行うことができる活性炭により構成されているので、該分極性電極の内部抵抗が低減され、電荷を容易に取り出すことができる。従って、本発明の電気二重層キャパシタによれば、キャパシタ全体の有効な静電容量を向上することができる。また、前記分極性電極を構成する活性炭粒子間の電荷の受け渡しが容易であるので、充電する際に前記活性炭粒子に対する給電性能を安定化し、キャパシタとしての静電容量自体を大きくすることができる。

【0023】本発明の電気二重層キャパシタ用活性炭は、石油ピッチから抽出されるメソフェース相を冷却、固化したメソフェース樹脂の表面を部分酸化して不融化

することによりメソフェースピッチを得る工程と、該メソフェースピッチを不活性気体気流下500～900℃で加熱して炭化させる工程と、前記工程で得られた炭化物を該炭化物1重量部に対して1.2～2.4重量部のアルカリ金属水酸化物と混合し、不活性気体気流下550～850℃で加熱してアルカリ賦活する工程とからなることを特徴とする製造方法により有利に製造することができる。

【0024】本発明の活性炭の製造方法では、メソフェースピッチを原料とする。メソフェースピッチを得るには、まず、石油ピッチからメソフェース相を抽出する。前記石油ピッチは、原油からガソリン、灯油等を分留する過程で排出される残滓である。前記メソフェース相は前記石油ピッチの液相での炭化の進行に伴い多核-多環芳香族分子が成長し、その一部または全部が液晶状態を示す様になったものである。前記メソフェース相は、冷却すると固体状の樹脂となる。そこで、前記樹脂の表面を部分酸化し、該表面の高分子を酸素で架橋させ、さらに分子量を増大させて不融化することにより、メソフェースピッチが得られる。

【0025】次に前記メソフェースピッチを前記条件下に加熱して炭化すると、該メソフェースピッチ表面の不融化された部分の多核-多環芳香族分子が黒鉛化する。この結果、表面が黒鉛の積層構造層により被覆された炭化物が得られるものと考えられる。

【0026】黒鉛の積層構造層を備える炭化物は、ポリ塩化ビニル、タール等の易黒鉛化性樹脂を加熱して炭化することによっても得られる。しかし、ポリ塩化ビニル、タール等は低融点であるので、前記不融化のために300～400℃に加熱すると溶融してしまう。従って、本発明はメソフェースピッチを原料とすることが必要であり、ポリ塩化ビニル、タール等の易黒鉛化性樹脂は、本発明に適用することができない。

【0027】また、前記炭化によれば、前記メソフェースピッチから水素、側鎖等が脱離して、賦活により最終製品の活性炭を得るために適した孔径の細孔が形成された炭化物が得られる。

【0028】次に、前記炭化物を前記条件下にアルカリ賦活することにより、前記炭化のための加熱の際に焼結して閉塞された細孔が開削され、その表面が黒鉛の積層構造層により被覆された活性炭を得ることができる。

【0029】尚、本発明の製造方法によれば、ポリ塩化ビニル等の塩素を含む易黒鉛化樹脂を使用しないので、炭化の工程において塩素化合物を発生することが無い。

【0030】また、本発明の製造方法では、得られた活性炭は粒子状として電気二重層キャパシタの分極性電極に用いられる。ここで、前記活性炭は、前記粒子状とするために、前記メソフェース樹脂を溶融して紡糸したのち前記のように不融化してメソフェースピッチ繊維とし、該メソフェースピッチ繊維に前記炭化させる工程と

前記アルカリ賦活する工程とを施したのち、生成物を粉碎して粒子状としてもよい。また、前記活性炭は、前記メソフェース樹脂を微粒状に粉碎したのち前記のように不融化してメソフェースピッチを得て、該メソフェースピッチ繊維に前記炭化させる工程と前記アルカリ賦活する工程とを施して粒子状活性炭としてもよい。

【0031】

【発明の実施の形態】次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は本発明の電気二重層キャパシタの一実施態様を示す説明的断面図であり、図2は本実施形態の活性炭の粒子構造を示す電子顕微鏡写真の摸写図であり、図3は従来の活性炭の粒子構造を示す電子顕微鏡写真の摸写図である。また、図4は、図2及び図3に示す活性炭粒子を用いた分極性電極の内部抵抗及び静電容量を示すグラフであり、図5は、本実施形態の活性炭の炭化温度と該活性炭を用いた分極性電極の静電容量の関係を示すグラフであり、図6は、本実施形態の活性炭のアルカリ賦活に用いるアルカリ金属水酸化物の量と該活性炭を用いた分極性電極の静電容量の関係を示すグラフである。

【0032】本実施態様の電気二重層キャパシタは、図1示のように、活性炭からなる一対の分極性電極1、1をセパレータ2を介して対向させて設けた構成となっている。分極性電極1には、テトラアルキルアンモニウム塩等を有機溶媒に溶解させた溶液が電解液として含浸されている。図1示の電気二重層キャパシタは、セパレータ2を介して対向する分極性電極1、1をアルミニウム製容器3に収容されている。アルミニウム製容器3は、パッキン4を介してアルミニウム製蓋体5により閉蓋されるようになっている。容器3及び蓋体5はそれぞれ分極性電極1、1に接触して各分極性電極1に対する集電部材となるとともに、外部回路に対する接続端子を兼ねている。

【0033】本実施形態では、前記分極性電極1は、粒子の表面が黒鉛の積層構造層により被覆された活性炭粒子を、ファーンブラック等の導電性フィラー及びテトラフルオロエチレン等の結着剤と混合し、成形したものである。

【0034】次に、前記活性炭粒子の製造方法について説明する。

【0035】前記活性炭粒子を製造するときには、まず、原油の分留残滓である石油ピッチからメソフェース相を抽出し、次にこれを冷却、固化しメソフェース樹脂を得る。固化したメソフェース樹脂は、その融点以上に加熱、溶融して紡糸することにより繊維とされ、該繊維を350～400℃で加熱することによりその表面が部分酸化されて不融化された繊維状のメソフェースピッチが得られる。前記繊維状のメソフェースピッチとしては、例えばベトカ社から市販されているものがある。

本実施形態では、前記メソフェースピッチを加熱するこ

とにより炭化し、得られた炭化物をアルカリ賦活して活性炭繊維とし、さらに該活性炭繊維を粉碎して微粒子とする。また、前記の様に固化したメソフェース樹脂を粉碎して微粒子にした後、不融化し、炭化及びアルカリ賦活を行ってもよい。

【0036】前記メソフェースピッチの炭化は、窒素等の不活性気体気流下、500～900℃で、好ましくは500～800℃で加熱することにより行う。前記メソフェースピッチは、前記加熱により、水素、側鎖等が脱離して、炭素骨格のみが残る炭化物となる。前記加熱温度が500℃未満では炭化が困難で電気二重層キャパシタの分極性電極として用いたときには静電容量の劣化が著しく、900℃を超えると形成される細孔の孔径が電気二重層キャパシタの分極性電極として用いるには過大になる。

【0037】前記加熱温度が800℃を超えると得られた炭化物の炭素骨格が強固になり、該炭化物を賦活するためにより高温、より多量のアルカリ金属水酸化物を用いるような厳しい条件が必要となる。前記のような厳しい条件下に賦活を行うと、加熱に用いる炉が損傷し、炉材が活性炭に混入する虞がある。従って、前記炭化は500～800℃で加熱することにより行うことが好ましい。

【0038】また、前記加熱は不活性気体気流下で行わないと、炭素骨格が酸化されて炭化物が得られない。

【0039】前記炭化物の賦活は、該炭化物1重量部に対して1.2～2.4重量部、好ましくは1.2～2.2重量部の水酸化カリウムと混合し、窒素等の不活性気体気流下550～850℃で加熱して行うことにより、最終製品の活性炭を得るために適した孔径の細孔が形成される。前記アルカリ賦活には、前記水酸化カリウム以外のアルカリ金属水酸化物を用いることが可能で、例えば水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等を挙げることができるが、安価であることから水酸化カリウムが好ましい。前記水酸化カリウムは、前記炭化物1重量部に対して1.2重量部未満では細孔の孔径を十分に大きくすることができず、また2.4重量部を超えると細孔が大きくなり過ぎて、体積当りの静電容量が低下する。

【0040】前記水酸化カリウムは、前記炭化物1重量部に対して2.2重量部を超えると細孔が大きくなって体積当りの静電容量が低下する傾向があり、また、活性炭の収量が低減する傾向がある。従って、前記水酸化カリウムは、前記炭化物1重量部に対して1.2～2.2重量部とすることが好ましい。

【0041】また、前記賦活は、加熱温度が550℃未満では得られた活性炭の細孔の孔径を十分に大きくすることができず、該活性炭を分極性電極に用いたときに細孔が目詰まりし、長期間に亘って使用したときに、静電容量が低下する。一方、前記加熱温度が850℃を超えると、得られた活性炭の細孔の孔径が過大になり、該活

性炭の容積当たりの静電容量が小さくなる。また、前記加熱温度が850℃を超えると、加熱に用いる炉が損傷し、炉材が活性炭に混入する虞がある。

【0042】また、前記加熱は不活性気体気流下で行わないと、前記炭化物が酸化され、所望の活性炭が得られないことがある。

【0043】次に、本発明の実施例について説明する。

【0044】

【実施例1】本実施例では、石油ピッチから得られたメソフェース樹脂を溶解、紡糸し、不融化して得られた繊維状のメソフェースピッチ（ベトカ社製）を、まず、窒素気流下650℃の温度で1時間加熱して炭化物とした。次いで、前記炭化物1重量部に対して1.6重量部の水酸化カリウムを混合し、窒素気流下800℃の温度で5時間加熱してアルカリ賦活を行って活性炭繊維を得た。そして、得られた活性炭繊維を粉碎して微粒子とした。

【0045】本実施例の活性炭の断面の電子顕微鏡写真の模写図を図2に示す。図2において、すじ状に表わされている部分11が黒鉛の積層構造層である。従って、本実施例の活性炭12は、その表面が一様に黒鉛の積層構造層11により被覆されていることが明らかである。

【0046】次に、本実施例の活性炭を、導電性フィラーとしてのファーネスブラック（電気化学社製、商品名：デンカブラック）及び結着剤と混合し、圧粉成形して図1示の分極性電極1とした。

【0047】本実施例では、活性炭：導電性フィラー：結着剤の混合比を重量比で、86：9：5としたもの、90：5：5としたもの、93：2：5としたもの、95：0：5としたものの4種の分極性電極1を製造し、各一对の分極性電極1、1をセパレーター2としてのガラスフィルター（ADVATEC社製、商品名：GA-100）の両面に取着して容器3に収容した。そして、テトラエチルアンモニウムテトラフロロボレーート（ $(C_4H_9)_4N^+BF_4^-$ ）の1モル/リットルの炭酸プロピレン溶液を電解液として注入し、容器3を蓋体5で閉蓋することにより4種の電気二重層キャパシタを形成した。

【0048】次に、前記4種の電気二重層キャパシタについて、分極性電極1の内部抵抗及び単位容積当たりの静電容量を測定した。結果を図4に示す。

【0049】

【比較例1】本比較例では、ポリ塩化ビニル樹脂を、窒素気流下650℃の温度で1時間加熱して炭化し、得られた炭化物1重量部に対して1.6重量部の水酸化カリウムを混合し、窒素気流下800℃の温度で5時間加熱してアルカリ賦活を行って活性炭を得た。

【0050】本比較例の活性炭の断面の電子顕微鏡写真の模写図を図3に示す。図3では、黒鉛の積層構造層は図2と同様に、すじ状の部分11として表わされている

る。従って、本比較例の活性炭13では、黒鉛の積層構造層11は活性炭13の表面から内部に向けて形成されており、活性炭13の表面に露出している黒鉛が少ないことが明らかである。

【0051】次に、本比較例の活性炭を用いた以外は、実施例1と同一にして、活性炭：導電性フィラー：結着剤の混合比を重量比で、86：9：5としたもの、90：5：5としたもの、93：2：5としたもの、95：0：5としたものの4種の分極性電極1を製造した。次に、前記4種の分極性電極1を用い、実施例1と同一にして、4種の電気二重層キャパシタを形成した。

【0052】次に、前記4種の電気二重層キャパシタについて、分極性電極1の内部抵抗及び単位容積当たりの静電容量を測定した。結果を図4に、前記実施例1の結果と併せて示す。

【0053】図4から、実施例1の活性炭を用いる分極性電極1によれば、導電性フィラーの量が等量であれば、比較例1の活性炭を用いる分極性電極1よりも内部抵抗が低くなり、この傾向は導電性フィラーの量が増えるほど顕著になることが明らかである。また、実施例1の活性炭を用いる分極性電極1によれば、導電性フィラーの量が等量であれば、比較例1の活性炭を用いる分極性電極1よりも静電容量が大きくなることが明らかである。これは、明らかに、実施例1の活性炭粒子表面の導電性が改良されている結果と考えることができる。

【0054】

【実施例2】本実施例では、石油ピッチから得られたメソフェース樹脂を溶解、紡糸し、不融化して得られた繊維状のメソフェースピッチ（ペトカ社製）を、まず、窒素気流下、それぞれ500℃、600℃、700℃、750℃、800℃、850℃及び900℃の温度で1時間加熱して、7種の炭化物を得た。次いで、前記各炭化物1重量部に対して1.6重量部の水酸化カリウムを混合し、窒素気流下、それぞれ550℃、650℃、750℃及び800℃の範囲の温度で5時間加熱してアルカリ賦活を行って、28種の活性炭繊維を得た。そして、得られた各活性炭繊維を粉砕して微粒子とした。

【0055】次に、本実施例の各活性炭を、導電性フィラーとしてのファーネスブラック（電気化学社製、商品名：デンカブラック）及び結着剤と、活性炭：導電性フィラー：結着剤＝85：10：5（重量比）となるように混合し、圧粉成形して図1示の分極性電極1とした以外は、実施例1と同一にして28種の電気二重層キャパシタを製造した。

【0056】次に、前記各電気二重層キャパシタを用いて充放電を行い、前記各分極性電極1の単位容積当たりの静電容量を測定した。結果を図5に示す。

【0057】図5から、500～900℃の範囲の温度で炭化させ、550～800℃の範囲の温度でアルカリ賦活した活性炭によれば、単位容積当たりの静電容量が

ファラッド級になることが判る。

【0058】次に、前記各電気二重層キャパシタのうち、500℃、600℃、700℃、750℃、800℃及び850℃の温度で炭化し、800℃でアルカリ賦活した活性炭を用いる6種の電気二重層キャパシタについて、初期静電容量に対し、3.5Vで充放電を100サイクル繰り返した後の静電容量維持率を測定した。結果を下記表1に示す。

【0059】

【表1】

3.5V充放電時、100サイクル後の
静電容量維持率

| 炭化温度（℃） | 静電容量維持率（％） |
|---------|------------|
| 500 | 71.4 |
| 600 | 81.4 |
| 700 | 87.9 |
| 750 | 88.1 |
| 800 | 89.2 |
| 850 | 88.3 |

【0060】表1から、炭化温度が700℃から600℃、500℃と低くなるにつれて、静電容量維持率が低減することが明らかであり、炭化温度が500℃未満のときには、静電容量維持率がさらに低減して静電容量の劣化が著しくなる。

【0061】

【実施例3】本実施例では、石油ピッチから得られたメソフェース樹脂を溶解、紡糸し、不融化して得られた繊維状のメソフェースピッチ（ペトカ社製）を、まず、窒素気流下、それぞれ500℃、600℃、700℃、750℃、800℃及び850℃の温度で1時間加熱して、6種の炭化物を得た。次いで、前記各炭化物1重量部に対して、500℃で炭化した炭化物にはそれぞれ、1.2重量部、1.4重量部、1.6重量部、1.8重量部及び2.0重量部の水酸化カリウムを混合し、他の炭化物にはそれぞれ1.2重量部、1.4重量部、1.6重量部、1.8重量部及び2.0重量部、2.2重量部、2.4重量部の水酸化カリウムを混合し、窒素気流下800℃の温度で5時間加熱してアルカリ賦活を行って、40種の活性炭繊維を得た。そして、得られた各活性炭繊維を粉砕して微粒子とした。

【0062】次に、本実施例の各活性炭を、導電性フィラーとしてのファーネスブラック（電気化学社製、商品名：デンカブラック）及び結着剤と、活性炭：導電性フィラー：結着剤＝85：10：5（重量比）となるように混合し、圧粉成形して図1示の分極性電極1とした以外は、実施例1と同一にして40種の電気二重層キャパシタを製造した。

【0063】次に、前記各電気二重層キャパシタを用い

て充放電を行い、前記分極性電極 1 の単位容積当たりの静電容量を測定した。結果を図 6 に示す。

【0064】図 6 から、500～850℃の範囲の温度で炭化させ、得られた炭化物 1 重量部に対して 1.2～2.4 重量部の水酸化カリウムを混合してアルカリ賦活した活性炭によれば、単位容積当たりの静電容量がファラッド級になることが判る。

【0065】次に、前記各電気二重層キャパシタのうち、600℃の温度で炭化した炭化物に対し、得られた炭化物 1 重量部当り 1.2 重量部、1.4 重量部、1.6 重量部、2.0 重量部、2.2 重量部、2.4 重量部の水酸化カリウムを混合し、窒素気流下 800℃の温度で 5 時間加熱してアルカリ賦活を行ったときの活性炭の収率を表 2 に示す。

【0066】

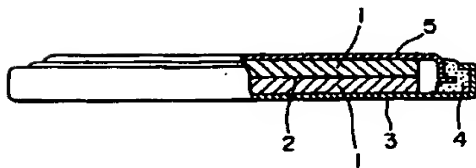
【表 2】

活性炭の収率

| KOH (重量部) | 活性炭収率 (%) |
|-----------|-----------|
| 1.2 | 78.4 |
| 1.4 | 73.2 |
| 1.6 | 67.6 |
| 1.8 | 65.7 |
| 2.0 | 63.7 |
| 2.2 | 56.6 |
| 2.4 | 47.1 |

【図 1】

FIG. 1



【0067】表 2 から、炭化物 1 重量部当りに混合する水酸化カリウムの量が多くなるほど活性炭の収率が低下し、水酸化カリウムが炭化物 1 重量部当り 2.4 重量部を超えると、さらに活性炭の収率の低下が著しくなる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の電気二重層キャパシタの一実施態様を示す説明の断面図。

【図 2】本実施形態の活性炭の粒子構造を示す電子顕微鏡写真の模写図。

【図 3】従来の活性炭の粒子構造を示す電子顕微鏡写真の模写図。

【図 4】図 2 及び図 3 に示す活性炭粒子を用いた分極性電極の内部抵抗及び静電容量を示すグラフ。

【図 5】本実施形態の活性炭の炭化温度と該活性炭を用いた分極性電極の静電容量の関係を示すグラフ。

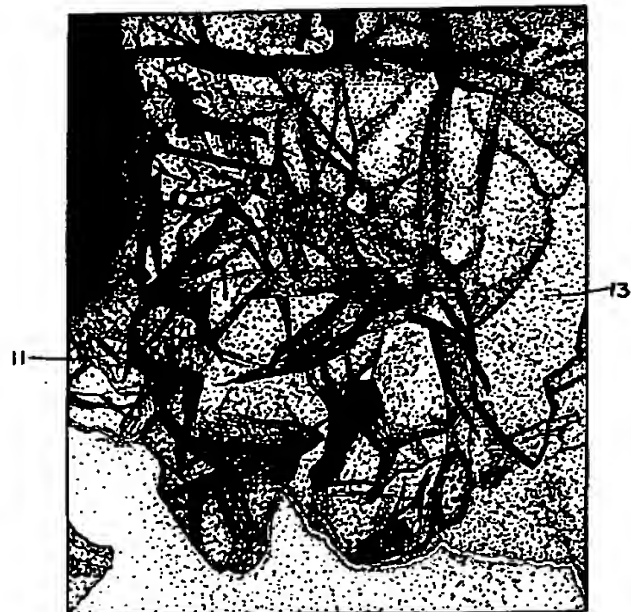
【図 6】本実施形態の活性炭のアルカリ賦活に用いるアルカリ金属水酸化物の量と該活性炭を用いた分極性電極の静電容量の関係を示すグラフ。

【符号の説明】

20 1…分極性電極、 2…セパレータ、 3, 5…集電部材、 11…黒鉛の積層構造、 12…活性炭。

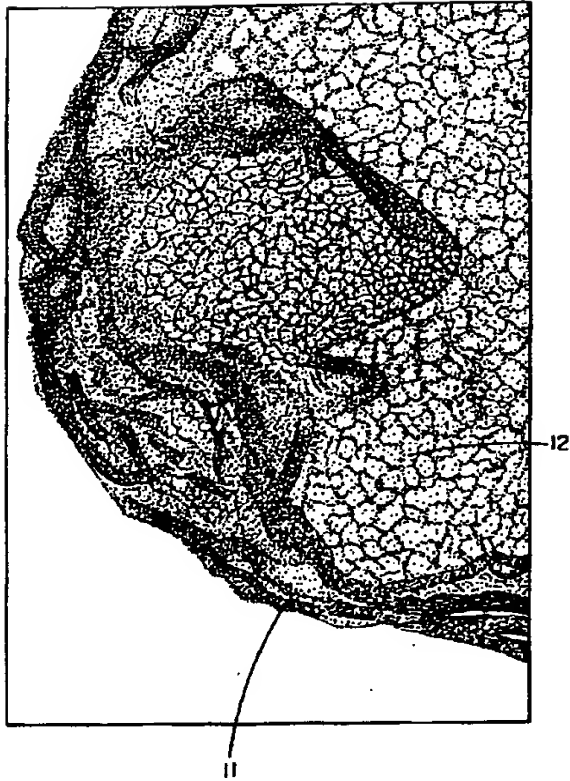
【図 3】

FIG. 3

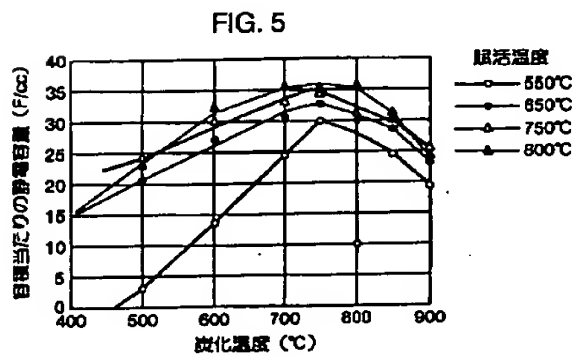


【図 2】

FIG. 2

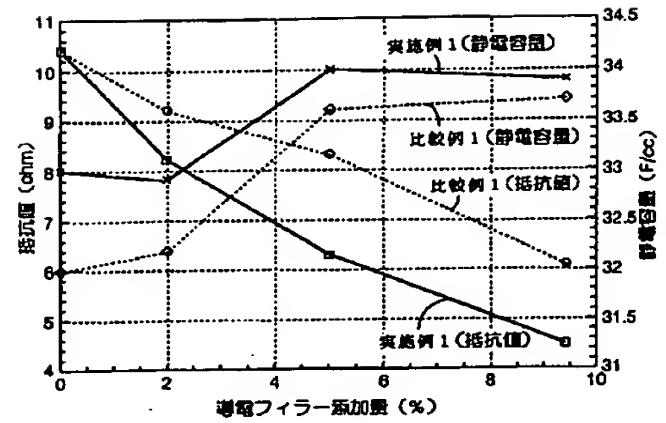


【図 5】



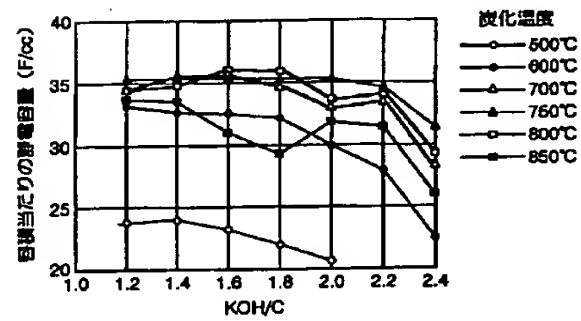
【図 4】

FIG. 4



【図 6】

FIG. 6



フロントページの続き

(72)発明者 野口 実
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社
社本田技術研究所内